

(897M)

Entgegenhaltung 3:

JP Pat.-Offenlegungsschrift Nr. 61-254669 vom 12.11.1986

Anmeldung Nr. 60-97611 vom 07.05.1985

Anmelder: (Herr) Katsumi Yoshino, Kishiwada-shi (JP)

Titel: Magnetisches, elektrisch leitendes Hochpolymer

...

Bei der vorliegenden Erfindung wird das elektrisch leitende Hochpolymer nicht auf ein besonderes Hochpolymer beschränkt, wenn es als elektrisch leitendes Hochpolymer allgemein bekannt ist, und ein beliebiges Hochpolymer kann verwendet werden. Zum Hauptbeispiel können genannt werden: Polyacetylen und dessen Denaturierung oder Derivat, Polythiazyl, Polyphenylensulfid, Polyphenylenvinyl, Polyphenylazomethine, Polyanilin, Polyparaphenyl, Polypyrrol, Polythiophen, Polyflan, Polyselenophen, Polyazulen, Polyacene usw. sowie deren Derivat.

...

# MAGNETIC ELECTRICALLY-CONDUCTIVE HIGH POLYMER

Publication number: JP61254669 (A)

Publication date: 1986-11-12

Inventor(s): YOSHINO KATSUMI; SUGIMOTO RYUICHI

Applicant(s): YOSHINO KATSUMI

Classification:

- international: *H01F1/12; C08K3/00; C08K3/02; C08K3/08; C08K3/10; C08L101/00; H01B1/12; H01F1/42; H05K9/00; H01F1/12; C08K3/00; C08L101/00; H01B1/12; H01F1/00; H05K9/00; (IPC1-7): C08K3/08; C08K3/10; C08L101/00; H01F1/12; H05K9/00*

- European: H01F1/42

Application number: JP19850097611 19850507

Priority number(s): JP19850097611 19850507

## Abstract of JP 61254669 (A)

**PURPOSE:** A lightweight magnetic electrically-conductive high polymer suitable as an electromagnetic shielding material, motor, electromagnetic switch, etc., having simultaneously electrical conductivity and magnetic properties, obtained by dispersing a magnetic into an electrically-conductive high poly uniformly or in a laminar state. **CONSTITUTION:** A magnetic electrically-conductive high polymer consisting of (A) an electrically-conductive high polymer such as polyacetylene(modified one or derivative), polyphenylene sulfide, etc., and (B) a magnetic material having ferromagnetism, diamagnetism, ferrimagnetism, paramagnetism such as transition metal, for example, iron, nickel, etc., rare earth element such as europium, osmium, etc., its alloy, oxide such as FeO, CrO<sub>2</sub>, etc., compound such as sulfide, etc., magnetic ferrite, etc. The molten component A is uniformly blended with the component B, cooled and solidified, or the component B is extended and dispersed on an electrode put horizontally in an electrolyte, a monomer of the component A is subjected to electrolytic polymerization, to give the aimed magnetic electrically-conductive high polymer wherein the fine particles of the component A are dispersed into the component A uniformly or in a laminar state.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-254669

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和61年(1986)11月12日

C 08 L 101/00  
C 08 K 3/08  
H 01 F 1/12  
H 05 K 9/00

CAH  
CAH

6845-4J  
6845-4J  
7354-5E  
8624-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑰ 発明の名称 磁性導電性高分子

⑱ 特 願 昭60-97611

⑲ 出 願 昭60(1985)5月7日

⑳ 発 明 者 吉 野 勝 美 岸和田市尾生町166-3

㉑ 発 明 者 杉 本 隆 一 和泉市弥生町3丁目1 三井東庄和泉社宅5-202

㉒ 出 願 人 吉 野 勝 美 岸和田市尾生町166-3

明 細 書

1. 発明の名称

磁性導電性高分子

2. 特許請求の範囲

- (1) 導電性高分子に磁性材料を含ませてなることを特徴とする磁性導電性高分子。
- (2) 磁性材料が磁性を有する金属、合金又は金属化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の磁性導電性高分子。
- (3) 磁性材料が磁性を有する金属、合金又は金属化合物の微粒子であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の磁性導電性高分子。
- (4) 磁性を有する金属が遷移金属又は希土類元素であることを特徴とする特許請求の範囲第2項又は第3項に記載の磁性導電性高分子。
- (5) 磁性を有する金属化合物が遷移金属又は希土類元素の化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第2項又は第3項いずれかに記載の磁性導電性高分子。
- (6) 磁性を有する金属化合物が金属酸化物であ

ることを特徴とする特許請求の範囲第2項乃至第5項いずれかに記載の磁性導電性高分子。

(7) 磁性材料が強磁性、反強磁性、フェリ磁性又は常磁性であることを特徴とする特許請求の範囲第2項乃至第6項いずれかに記載の磁性導電性高分子。

(8) 磁性材料の微粒子が導電性高分子中に均一に分散されてなることを特徴とする特許請求の範囲第2項乃至第6項いずれかに記載の磁性導電性高分子。

(9) 磁性材料の微粒子が導電性高分子中に層状に分散されてなることを特徴とする特許請求の範囲第2項乃至第6項いずれかに記載の磁性導電性高分子。

(10) 導電性高分子に磁性材料を含ませてなる磁性導電性高分子からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電磁シールド材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は磁性導電性高分子及びその製造方法に

関する。

(従来技術)

最近、導電性を有する高分子重合体が注目を集めている。これら導電性高分子は、軽量、柔軟であり、成形性も有すると共に、金属に匹敵する高い電導度から半導体や絶縁体程度までの広い範囲にわたってその電導度を制御することができるので、かかる特徴を活かして導電体、配線材料、電子素子、光スイッチ、センサー、電磁シールド材等、種々の応用が提案されている。

特に、従来、電磁シールド材としては、金属筐、金属箔等や、或いは炭素粉末、グラファイト等の炭素材を混入した樹脂筐、炭素材を含む塗料を塗布した樹脂筐等が用いられているが、いずれも剛性であつて、用途が限定されざるを得ない。導電性高分子は、一般に可撓性を有するシートに成形し得るが、磁氣的活性をもたないので、磁気シールド材として使用することはできない。

他方、古くは、磁氣的な活性をもつ物質、即ち、強磁性体、反強磁性体、フェリ磁性体、常磁性体

等は、金属又は金属酸化物をはじめとする種々の化合物に代表されるように、無機系の硬い物質である。近年、磁気テープにみられるように、柔軟な構造をもつ磁性体も一般に使用されるに至っているが、かかる磁気テープは、絶縁性の基材フィルム上に磁性粉が塗布されており、全体として絶縁体であるところから、その帯電が既に問題として指摘されている。

このように、従来、導電性と同時に磁性を有する高分子は知られておらず、そのために、その導電特性が十分に活かされておらず、また、利用範囲が狭められている。例えば、前記した電磁シールドを例にとれば、導電性高分子は、導電性を有するために、電氣的シールドは容易に行ない得るが、磁氣的シールドは困難である。金属の場合であれば、鉄は電氣的及び磁氣的シールド共に可能であるが、銅は、磁氣的活性をもたないので、特に、低周波数域において磁氣的シールドが困難であるのと同じ理由による。

(発明の目的)

本発明者らは、従来、知られている導電性高分子のもつ上記した種々の欠点や限界を解決するために鋭意研究した結果、導電性高分子に磁性材料を担持させることによつて、上記問題が解決されることを見出して、本発明に至つたものである。

(発明の構成)

本発明による磁性導電性高分子は、導電性高分子中に磁性材料を分散させてなることを特徴とする。

本発明において、導電性高分子は、一般に導電性高分子として知られているものであれば、何ら制限されることなく、任意のものをを用い得るが、例えば、代表的な例として、ポリアセチレンやその変性乃至誘導物、ポリチアゾル、ポリフエニレンスルフィド、ポリフエニレンビニレン、ポリフエニルアゾメチン、ポリアニリン、ポリパラフエニレン、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリフラン、ポリセレンフエン、ポリアズレン、ポリアセン等や、更にはこれらの誘導体を挙げることができる。

また、磁性材料としては、代表的には、磁性を有する金属及びその化合物が用いられる。例えば、鉄、ニッケル、コバルト等の遷移金属、ユーロビウム、オスミウム、ネオジウム等の希土類元素やそれらの合金、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CrO}_2$ 等の酸化物やその他磁化物をはじめとする化合物、磁性フェライト等を挙げることができる。しかし、本発明においては、強磁性、反強磁性、フェリ磁性、常磁性等を有するものであれば、特に制限されることなく、いずれも用いることができる。更に、磁性を有する限りは、金属やその化合物以外にも、有機物も用いることができる。

これら磁性材料は、導電性高分子中に含まれれば、その形態は特に限定されるものではないが、好ましくは、数百 $\mu\text{m}$ 以下の微細な粒子、片状物、針状物等として、導電性高分子中に均一に分散されていることが好ましい。また、導電性高分子がシートのような平面状であるとき、磁性材料は、例えば、このシート中に層状に分散されていてもよい。更には、シート表面に層状に塗布されてい

てもよい。

本発明による磁性導電性高分子は、例えば、次のような方法によつて得ることができる。例えば、導電性高分子が溶剤に溶解するときは、その溶液に磁性材料を均一に混合した後、この溶液から導電性高分子を析出させればよい。また、導電性高分子が熔融するときも、同様に、その熔融物に磁性材料を均一に混合した後、冷却して、導電性高分子を固化させればよい。

しかし、多くの導電性高分子がそうであるように、溶剤に溶解せず、又は熔融しない場合は、溶剤中で酸化剤又は還元剤及び／又は触媒を用いて、単量体を重合させて、導電性高分子を製造する際に、溶剤中に磁性材料を均一に分散させつつ、単量体の重合反応を行なうことによつて、かかる磁性材料を含む導電性高分子を得ることができる。

また、絶縁性高分子中に磁性微粉末を分散させた後、熱処理や、光、電子線、 $\gamma$ 線等の照射、又は化学処理によつて、上記絶縁性高分子中に共役系を発達させて、この高分子を導電性高分子に変

換させることによつても、本発明による磁性導電性高分子を得ることができる。或いは、導電性高分子中に磁性活性をもたない物質を分散させた後、種々の処理によつて、上記物質を磁性活性物質に変換させてもよい。

更に、単量体を電気化学的方法によつて重合させて、導電性高分子を製造する場合であれば（例えば、金原、吉野「機能材料」第4巻第8頁（昭和59年））、電解液中に水平に置いた電極上に磁性材料を展開分散させた後、単量体の電解重合を行なうことによつて、磁性材料を含む導電性高分子を容易に得ることができる。また、同様に、電解液中に水平に電極を置き、単量体の電解重合の過程で適宜に電極上に磁性材料を展開分散させることによつても、磁性材料を含む導電性高分子を容易に得ることができる。

本発明による磁性導電性高分子における磁性材料の配合量は、特に制限されず、用途等に応じて適宜に選ばれる。

（発明の効果）

以上のように、本発明による導電性高分子は、導電性と同時に磁性を有し、更に、軽量であり、且つ、シート状の成形物は多くの場合可撓性を有するので、単独にて、又は他の材料と組み合わせることによつて、種々の電磁氣的用途に用いることができる。

例えば、電磁シールド材、モーター、電磁スイッチ、磁気記録体、センサーをはじめとする磁氣的活性、即ち、強磁性、反強磁性、フェリ磁性、常磁性、等の磁性を必要とする各種機器及び素子に利用することができる。特に、導電性を有する磁石、電磁石等として好適であり、更に、磁性材料の帯電防止にも有効である。

特に、最近のマイクロエレクトロニクス素子の急激な進歩に伴つて、多様なエレクトロニクス機器が広く社会生活に浸透し、不可欠なものとなりつつあるが、本発明による磁性導電性高分子は、その軽量性、成形性等を利用して、これら機器の誤動作や故障の原因となる電磁波からの電磁シールド、更にはこれら機器自体から発生するノイズ、

電磁波を抑制するための電磁シールド材として好適に使用することができる。

（実施例）

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例によつて何ら限定されるものではない。

実施例1

$\gamma$ -ブチロエンスルホン酸ナトリウムを飽和させたアセトニトリルを電解液とし、この電解液中にピロール（0.2モル/l）を溶解させた。この液中に陽極としての導電性ガラスを水平に置き、その上方、1cmの位置に陰極としてのニッケル板を平行に置いて、これら電極間に4Vの直流電圧を印加し、ピロールの電解重合を開始した。

5分後に一旦、電解重合を中断し、鉄粉末を電解液に加え、攪拌後、静置して、陽極上にこの鉄粉末を均一に分散させた。この後、再び、電極間に4Vの電圧を80分間印加した後、重合を停止し、陽極上に析出した重合体を剝離し、アセトンで洗浄した後、減圧乾燥させた。

このようにして得られた本発明による磁性導電性高分子は、電導度  $40 \text{ S/cm}$  を有した。また、磁化 ( $M$ ) の磁場 ( $H$ ) 依存性、所謂  $M-H$  曲線の測定から、上記磁性導電性高分子は、飽和磁化  $M_s: 6.5 \text{ emu/g}$ 、抗磁場  $H_c: 800 \text{ Oe}$  を有した。

#### 実施例 2

実施例 1 において、アセトニトリルに代えて蒸留水を用い、また、鉄粉の代わりに酸化第一鉄粉末を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、磁性導電性高分子を得た。

即ち、電極間に  $2 \text{ V}$  の直流電圧を 5 分間印加した後、一旦、電解重合を中断し、酸化第一鉄粉末を電解液に加え、攪拌後、静置して、陽極上にこの粉末を均一に分散させた。この後、再び、電極間に  $2 \text{ V}$  の電圧を 2 時間印加した後、重合を停止し、陽極上に析出した重合体を剝離し、アセトンで洗浄した後、減圧乾燥させた。

このようにして得られた本発明による磁性導電性高分子は、電導度  $120 \text{ S/cm}$ 、飽和磁化  $M_s: 1.2 \text{ emu/g}$ 、抗磁場  $H_c: 3000 \text{ Oe}$  を有した。

#### 実施例 3

実施例 1 において、鉄粉の代わりに四三酸化鉄粉末を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、電導度  $20 \text{ S/cm}$ 、飽和磁化  $M_s: 9 \text{ emu/g}$ 、抗磁場  $H_c: 2200 \text{ Oe}$  である本発明による磁性導電性高分子を得た。

特許出願人 吉 野 勝 美



## MAGNETIC ELECTRICALLY-CONDUCTIVE HIGH POLYMER

Veröffentlichungsnummer JP61254669 (A)

Veröffentlichungsdatum: 1986-11-12

Erfinder: YOSHINO KATSUMI; SUGIMOTO RYUICHI

Anmelder: YOSHINO KATSUMI

Klassifikation:

- Internationale: H01F1/12; C08K3/00; C08K3/02; C08K3/08; C08K3/10; C08L101/00; H01B1/12; H01F1/42; H05K9/00; H01F1/12; C08K3/00; C08L101/00; H01B1/12; H01F1/00; H05K9/00; (IPC1-7): C08K3/08; C08K3/10; C08L101/00; H01F1/12; H05K9/00

- Europäische: H01F1/42

Anmeldenummer: JP19850097611 19850507

Prioritätsnummer(n): JP19850097611 19850507

### Zusammenfassung von JP 61254669 (A)

PURPOSE: A lightweight magnetic electrically-conductive high polymer suitable as an electromagnetic shielding material, motor, electromagnetic switch, etc., having simultaneously electrical conductivity and magnetic properties, obtained by dispersing a magnetic into an electrically-conductive high poly uniformly or in a laminar state. CONSTITUTION: A magnetic electrically-conductive high polymer consisting of (A) an electrically-conductive high polymer such as polyacetylene(modified one or derivative), polyphenylene sulfide, etc., and (B) a magnetic material having ferromagnetism, diamagnetism, ferrimagnetism, paramagnetism such as transition metal, for example, iron, nickel, etc., rare earth element such as europium, osmium, etc., its alloy, oxide such as FeO, CrO<sub>2</sub>, etc., compound such as sulfide, etc., magnetic ferrite, etc. The molten component A is uniformly blended with the component B, cooled and solidified, or the component B is extended and dispersed on an electrode put horizontally in an electrolyte, a monomer of the component A is subjected to electrolytic polymerization, to give the aimed magnetic electrically-conductive high polymer wherein the fine particles of the component A are dispersed into the component A uniformly or in a laminar state.

Daten sind von der [esp@cenet](mailto:esp@cenet) Datenbank verfügbar — Worldwide